

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-201024

(43)Date of publication of application : 16.07.2002

(51)Int.Cl. C01G 9/00
// A61K 7/42

(21)Application number : 2000-398771 (71)Applicant : HAKUSUI TECH CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.2000 (72)Inventor : TANAKA TAKAO
NAGAI TAKASHI
IKEDA TATSUHIKO

(54) METHOD FOR PRODUCING COMPOUND MICROPARTICLE COMPRISING ZINC OXIDE AS MAIN COMPONENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing zinc oxide compound microparticles having good dispersibility, high transparency to visible light, and excellent UV screening ability.

SOLUTION: This method for producing zinc oxide compound microparticles comprises the steps of blowing carbon dioxide gas into an aqueous slurry containing zinc oxide, synthesizing basic zinc carbonate, and thermally decomposing the obtained basic zinc carbonate, where at the blowing carbon dioxide, an oxide or hydroxide, etc., of a different metal is added to the aqueous slurry to be contained by 0.1 to 20 mass% to zinc oxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-201024

(P2002-201024A)

(43)公開日 平成14年7月16日(2002.7.16)

(51)Int.Cl.⁷
C 01 G 9/00
// A 61 K 7/42

識別記号

F I
C 01 G 9/00
A 61 K 7/42

テマコト(参考)
B 4 C 0 8 3
A 4 G 0 4 7

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全8頁)

(21)出願番号 特願2000-398771(P2000-398771)

(22)出願日 平成12年12月27日(2000.12.27)

(71)出願人 000234395

ハクスイテック株式会社

大阪府大阪市北区豊崎3丁目9番7号

(72)発明者 田中 隆夫

福岡県飯塚市大字横田669番地 ハクスイ
テック株式会社内

(72)発明者 永井 貴

福岡県飯塚市大字横田669番地 ハクスイ
テック株式会社内

(74)代理人 100085947

弁理士 小池 信夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸化亜鉛を主成分とする複合微粒子の製造方法

(57)【要約】

【課題】 分散性がよく、可視光に対する透明性が高く、かつ紫外線遮蔽性に優れた酸化亜鉛複合微粒子の製造方法を提供する。

【解決手段】 酸化亜鉛を含む水スラリーに二酸化炭素ガスを吹込み、塩基性炭酸亜鉛を合成し、得られた当該塩基性炭酸亜鉛を加熱分解する酸化亜鉛の製造方法において、二酸化炭素ガスを吹込む際に、水スラリーに、異種金属の酸化物若しくは水酸化物等を添加し酸化亜鉛に対し質量比で0.1~20%含有させる酸化亜鉛複合微粒子の製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化亜鉛を主成分とする複合微粒子の製造方法であって、酸化亜鉛を含む水スラリーに二酸化炭素ガスを吹込み、塩基性炭酸亜鉛を合成し、得られた当該塩基性炭酸亜鉛を加熱分解する酸化亜鉛の製造方法において、当該二酸化炭素ガスを吹込む際に、当該水スラリーに、異種金属の酸化物若しくは水酸化物を添加するか、又は、異種金属の酸化物若しくは水酸化物を析出する化合物を添加することを特徴とする、異種金属酸化物若しくは水酸化物を、当該酸化亜鉛に対し質量比で0.1～20%有する酸化亜鉛を主成分とする複合微粒子の製造方法。

【請求項2】 酸化亜鉛を主成分とする複合微粒子の製造方法であって、酸化亜鉛を含む水スラリーに二酸化炭素ガスを吹込み、塩基性炭酸亜鉛を合成し、得られた当該塩基性炭酸亜鉛を加熱分解する酸化亜鉛の製造方法において、当該二酸化炭素ガスを吹込む際に、当該水スラリーに、異種金属の酸化物若しくは水酸化物を添加するか、又は、異種金属の酸化物若しくは水酸化物を析出する化合物を添加することを特徴とする、比表面積から計算された平均1次粒子径が0.03μm以下であり、当該異種金属の酸化物若しくは水酸化物を、当該酸化亜鉛に対し質量比で0.1～20%有し、かつ、嵩密度が0.25g/m³以下である酸化亜鉛を主成分とする複合微粒子の製造方法。

【請求項3】 当該異種金属がSi、Al、Sn及びInからなる群より選択される金属である請求項1又は請求項2に記載の酸化亜鉛を主成分とする複合微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、分散性に優れた酸化亜鉛を主成分とする複合微粒子の製造方法に係り、詳しくは異種金属の酸化物若しくは水酸化物を含有することにより分散性を改良した酸化亜鉛を主成分とする複合微粒子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】酸化亜鉛は、従来より紫外線を遮蔽する材料として知られていたが、近年オゾンホール拡大やオゾン層破壊に伴う紫外線トラブルという環境問題がメディアで大きくとりあげられる様になり、また紫外線が人体に及ぼす予想以上の悪影響が明らかになるとともに、人体を有害な紫外線から守るために最も代表的な材料の一つとして期待され、精力的に研究が行われ、かつ、広範囲な用途に用いられるようになっている。そして、このような人体(皮膚)への悪影響に対処するためのものとして、酸化亜鉛からなる紫外線遮蔽剤を配合した日焼け止め化粧品が注目されている。

【0003】このように、近年、酸化亜鉛粒子を化粧品に配合する用途が増加するにつれて、人体に有害な紫外

線遮蔽機能が優れていることはもちろん、同時に、配合された粒子がデリケートな女性の肌を覆う創美製品である化粧品本来の自然な化粧仕上がりの作用を妨害しないため、可視光線に対してはできるだけ透明な酸化亜鉛材料が望まれるようになった。従って、そのために、酸化亜鉛をより微細粒子化し、可視光線に対しては実質的に透明にすることが必須となっている。

【0004】しかして、無機系化合物である酸化亜鉛系の紫外線遮蔽剤は、近紫外線をも吸収・散乱することから、近紫外線を含む幅広い領域に渡って紫外線を遮蔽するという長所があり、また酸化亜鉛は、無機系化合物であるので、皮膚にアレルギーを引き起こしにくく、化粧品中に多量に配合することが可能となる。従って、日焼け止め化粧品に配合されて最大限の効果を発揮するものである。

【0005】そして、酸化亜鉛は、その粒子径を可視光線の波長より小さくすることにより、可視光線がほとんど吸収されず、したがって化粧品等に配合された場合もその透明感を阻害することは全くないことになる。

【0006】このように微粒子化された酸化亜鉛は、紫外線遮蔽領域の広さ、透明感、皮膚に対する安全性、紫外線遮蔽効果の持続性などの点で従来の紫外線遮蔽材料、すなわち有機紫外線吸収剤や酸化チタンに比べて優れた特徴を有するものであるといつてよい。

【0007】従来、この紫外線遮蔽効果を高めるために、亜鉛と他の金属との複合酸化物化させる技術(特開昭62-275182号)や、板状の酸化亜鉛に異種の金属微粒子粉末を複合化する技術(特開平1-143821号)が提案されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】特開昭62-275182号に用いられた方法は、硝酸亜鉛塩と硝酸アルミニウム塩等の水溶性塩を、アルコール水溶液中で、尿素やヘキサメチレンテトラミン等の加水分解沈殿剤の存在下に加熱して加水分解し、得られた加水分解生成物を焼成することにより複合酸化物を得ているものである。しかしながら、この方法においては、その反応から明らかのように、副生塩が必然的に多量に発生すること及び使用したアルコールの再生にコストがかかる等の製造上の問題があり、また得られた複合酸化物の性能、特に可視光線透過率が低く実用上不十分なものであった。

【0009】また特開平1-143821号で開示された方法は、2-エチルヘキサン酸亜鉛等の可溶性亜鉛塩に二酸化ケイ素等の酸化物微粒子を添加して基板上に塗布・焼成・粉碎することにより、粒子中に二酸化ケイ素粒子を分散含有している板状の酸化亜鉛粒子を製造するものである。しかしながら、この方法は、基板上に酸化亜鉛の薄膜を形成後、粉碎するという実験室的なものであるから、プロセス、コスト共に工業的生産には適しておらず、また、生成物は、薄膜を粉碎することにより

得られる薄片状のものであり、かつその粒子径は、1～100μm、特に8～15μm程度と光の波長よりはるかに大きいものであるから、明らかに透明性に欠けるものであった。

【0010】以上のごとく、これらの従来知られている酸化亜鉛と他の金属酸化物との複合体は、紫外線遮蔽効果を高めた酸化亜鉛の製造方法としては、生産プロセス、コスト、大規模生産性等の点で劣るものであり、また得られる粒子は、その透明性等の性能上でも、充分に満足できるものではなかった。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の問題点を解決するためになされたもので、その目的とするところは、良好な透明性を有し、紫外線遮蔽効果が高く、しかも保存性がよく十分な滑らかさを有する化粧料等を得るために適した、酸化亜鉛と他の金属酸化物との複合体の新規な製造方法を提供することにある。

【0012】すなわち、本発明に従えば、以下の発明が提供される。

(1) 酸化亜鉛を主成分とする複合微粒子の製造方法であって、酸化亜鉛を含む水スラリーに二酸化炭素ガスを吹込み、塩基性炭酸亜鉛を合成し、得られた当該塩基性炭酸亜鉛を加熱分解する酸化亜鉛の製造方法において、当該二酸化炭素ガスを吹込む際に、当該水スラリーに、異種金属の酸化物若しくは水酸化物を添加するか、又は、異種金属の酸化物若しくは水酸化物を析出する化合物を添加することを特徴とする、異種金属酸化物若しくは水酸化物を、当該酸化亜鉛に対し質量比で0.1～20%有する酸化亜鉛を主成分とする複合微粒子の製造方法。

【0013】(2) 酸化亜鉛を主成分とする複合微粒子の製造方法であって、酸化亜鉛を含む水スラリーに二酸化炭素ガスを吹込み、塩基性炭酸亜鉛を合成し、得られた当該塩基性炭酸亜鉛を加熱分解する酸化亜鉛の製造方法において、当該二酸化炭素ガスを吹込む際に、当該水スラリーに、異種金属の酸化物若しくは水酸化物を添加するか、又は、異種金属の酸化物若しくは水酸化物を析出する化合物を添加することを特徴とする、比表面積から計算された平均1次粒子径が0.03μm以下であり、当該異種金属の酸化物若しくは水酸化物を、当該酸化亜鉛に対し質量比で0.1～20%有し、かつ、嵩密度が0.25g/m³以下である酸化亜鉛を主成分とする複合微粒子の製造方法。

【0014】(3) 当該異種金属がSi、Al、Sn及びInからなる群より選択される金属である(1)又は(2)に記載の酸化亜鉛を主成分とする複合微粒子の製造方法。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0016】本発明においては、まず、原料酸化亜鉛を含む水スラリー中に二酸化炭素ガスを導入して塩基性炭酸亜鉛を生成する(以下、塩基性炭酸亜鉛生成工程と称することがある。)。

【0017】原料として用いられる酸化亜鉛としては、所謂酸化亜鉛であればどのようなものであってもよく、例えば、亜鉛を溶融・蒸発させ気相で酸化するフランス法、亜鉛鉱石を仮焼・コークス還元・酸化するアメリカ法、亜鉛塩溶液にソーダ灰を加えて塩基性炭酸亜鉛を沈殿させ、乾燥・焼成する湿式法(加熱分解法)等のいずれで製造したものでもよいが、高純度の酸化亜鉛微粒子を得るためにには、純度の高い酸化亜鉛を用いることが好ましい。

【0018】この原料酸化亜鉛を懸濁させてスラリーとする水としては、特に限定するものではなく、製品である酸化亜鉛の要求純度に応じて鉄錆等の不純物粒子を除いた上水道水、イオン交換した純水、又は蒸留水の何れを用いてもかまわない。またこのスラリー中に導入する二酸化炭素ガスとしては、特に制限はなく、一般的に市販されている液化二酸化炭素ガス、清浄な燃焼排ガス、石灰石を仮焼して得られる二酸化炭素ガス等が好適に用いられる。二酸化炭素ガスは、純粋なガスとしてそのまま使用してもよいが、場合によっては、空気や窒素等の希釈ガスにより適当な濃度に希釈して使用することも可能である。

【0019】塩基性炭酸亜鉛生成工程を行うための装置としては、特に限定するものではないが、例えば攪拌手段、加熱手段、ガス導入・分散手段、及び異種金属の酸化物等の導入手段を備え、酸化亜鉛粒子を沈殿させることなく浮遊させてスラリー状態に保持し、この中へ二酸化炭素ガス及び異種金属の酸化物等を導入して、当該異種金属の酸化物等の存在下に、酸化亜鉛粒子と二酸化炭素ガスと充分接触せしめて反応を遂行しうる形式の攪拌槽型の反応装置が好ましい。

【0020】原料酸化亜鉛のスラリー濃度としては、少なくとも0.1～20質量%、好ましくは0.1～10質量%、より好ましくは1～5質量%の比較的薄い濃度とすることが望ましい。スラリー濃度がこの範囲を超える場合は、大粒径の塩基性炭酸亜鉛が生成したり、凝集粒子が生成しやすくなり、本発明で目的とする分散性の良い微粒子とすることが困難になる。一方スラリー濃度がこれよりあまり薄い場合は、以後の乾燥工程等において除去すべき水の量が過大となり製造効率が低下しエネルギー的にも好ましくない。

【0021】本発明において、酸化亜鉛粒子が二酸化炭素ガスと反応して塩基性炭酸亜鉛を生成する反応(以下、塩基性炭酸亜鉛生成反応と称することがある。)は、次のようにして起こると推定される。すなわち、酸化亜鉛自体は、水に難溶性であるが、粒子表面近傍の境膜中には僅かに溶解した酸化亜鉛が飽和しており、ここ

に、水に対して比較的よく溶解する二酸化炭素ガスが拡散して当該粒子表面近傍まで拡散して行き、この固一液界面における境膜内で、塩基性炭酸亜鉛生成反応が液相反応として行われると考えられる。

【0022】生成した当該塩基性炭酸亜鉛は、水に難溶性の塩であるため、実質的に過飽和溶解度は存在せず、直ちに微細粒子として析出すると思われる。以上のごとく総括的には、この反応は、気一液一固反応であるとして扱える。

【0023】二酸化炭素ガスの導入方法としては、スラリーとガスが効果的に接触しうるものであればいかなる方法も用いられ、特に限定するものではないが、例えば反応槽底部に多孔板や散気管のごときガス分散器（スパージャ）を設置し、このスパージャを通じて二酸化炭素ガスを液中に吹き込み、さらに好ましくは攪拌羽根によりこれを細分化し、二酸化炭素ガスを微小気泡群としてスラリー中全体に、分散化して導入する方法；反応槽として密閉容器を使用し、加圧した二酸化炭素ガスを導入し、当該スラリー上部の自由表面からガスを吸収させる方法等の手段が採用できる。後者の場合は、攪拌によりボルテックスを形成し、当該スラリー液面の表面更新を強制的に行いガス吸収を促進することがより好ましい。

【0024】攪拌手段としては、通常の攪拌機、例えば権型攪拌機、プロペラ型攪拌機、タービン型攪拌機等のいずれもが好適に使用される。

【0025】本発明における塩基性炭酸亜鉛生成反応は、実際には種々の方式によって実施することができるが、例えば、反応槽にまず酸化亜鉛スラリーを仕込んでおき、これに二酸化炭素ガスを連続的に供給して塩基性炭酸亜鉛スラリーを生成させる半連続法（半回分法）；酸化亜鉛スラリーと二酸化炭素ガスの両者を連続的に反応槽に供給して塩基性炭酸亜鉛スラリーを生成させ、当該生成した塩基性炭酸亜鉛スラリーを連続的に反応槽から溢流させる等して抜き出す連続法等の方法のいずれを採用してもかまわない。

【0026】本発明においては、この塩基性炭酸亜鉛の生成反応の際に、異種金属の酸化物若しくは水酸化物の内、1種ないしは2種を、当該酸化亜鉛に対し質量比で0.1～20%、好ましくは0.1～10%（当該金属の酸化物若しくは水酸化物として）有するように異種金属酸化物若しくは水酸化物の原料を添加して塩基性炭酸亜鉛中に含有させる。

【0027】この異種金属の酸化物等としては、目的に応じて選択され、特に限定するものではないが、好ましくは、Si、Al、Sn及びInからなる群より選択される金属の酸化物若しくは水酸化物が望ましく、特にその微粒子が好適に用いられる。これらの好ましい例としては、コロイダルシリカ、コロイダルアルミニウム等の微細粒子ゾルが挙げられる。なお、その他にも、二酸化炭素ガスを吹込む事により、所望の金属の酸化物若しくは水

酸化物を生じるものであればいかなる化合物を用いてもよく、特に好ましくは、Si、Al、Sn及びInからなる群から選択される金属の酸化物若しくは水酸化物を生ずる化合物が好適に使用される。かくして、塩基性炭酸亜鉛の粒子が生成・成長する近傍には、Siの酸化物等の微細ゾル粒子が常に存在するので、当該粒子成長はAlの酸化物等の当該微細粒子を取り込むように行われ、かくして形成される塩基性炭酸亜鉛粒子内部にはAlの酸化物等が存在することになると考えられる。

【0028】塩基性炭酸亜鉛生成反応の反応温度としては、特に限定するものではないが、10～80°C、好ましくは20～60°Cである。塩基性炭酸亜鉛の生成反応自体は、温度が高い程高速で進行するが、二酸化炭素ガスの水に対する溶解度は、温度が高くなると減少し、液中のガス濃度は低下する。従って、反応温度は、上記した温度範囲よりあまり低くても、高くても、総括的な反応速度が遅くなり好ましくない。また、反応時間（連続法の場合は、反応槽における平均滞留時間）は、反応温度、導入される二酸化炭素ガス濃度等により変わりうるが、通常10分～10時間、好ましくは30分～5時間程度である。なお、温度保持のため、反応器は、加熱手段や保温手段及び温度制御手段を備えることも好ましい。

【0029】本発明においては、以上の塩基性炭酸亜鉛生成工程により得られた塩基性炭酸亜鉛を含むスラリーを、流動層乾燥、媒体流動層乾燥、気流乾燥及又は噴霧乾燥し、水分を除去して乾燥粉末とした後、加熱分解することが好ましい。

【0030】この場合、塩基性炭酸亜鉛を含むスラリーのスラリー濃度は、かなり低いので、これをそのまま乾燥するのは、熱エネルギー経済上望ましくない。従つて、好ましくは、予め当該スラリーを濃縮、特に機械的手段により濃縮することである。

【0031】スラリーの濃縮度については、当該濃縮スラリーが流動性を保持し、流動層乾燥器等に微粒化して供給・処理される範囲であれば特に制限はないが、一般的にはスラリー濃度として20～50質量%、好ましくは20～45質量%、さらによくは25～40質量%の範囲であることが取扱い上及び経済性の点から望ましい。

【0032】濃縮のための機械的手段としては、特に限定するものではないが、シックナー等を用いる沈殿濃縮、遠心沈降機を用いる遠心沈降、液体サイクロンを用いる遠心分級等が好ましく使用され、所望の濃縮度や処理量等に応じて最適な装置を採用することができる。なお、場合によっては、濃縮する代わりにスラリーを沪過し、得られたケーキを乾燥・粉碎することにより乾燥粉末を得ることもできる。また、濃縮や沪過により塩基性炭酸亜鉛を分離された反応水は、再度原料酸化亜鉛を分散させて再使用することが好ましい。

【0033】本発明においては、塩基性炭酸亜鉛スラリーは、上記のごとく、好ましくは予め濃縮され、噴霧乾燥器、流動層乾燥器、媒体流動層乾燥器又は気流乾燥器のごとき、短時間のうちに乾燥と同時に粉末化や顆粒化ができる乾燥装置に供給され乾燥される。供給されたスラリーは、かかる乾燥装置内で、微細粒子を含む液滴となり、これが乾燥用の熱風により流動層を形成し、浮遊しながら乾燥されるか（流動層乾燥、媒体流動層乾燥）、又は熱風により搬送されながら極めて短時間で乾燥され（気流乾燥及又は噴霧乾燥）、塩基性炭酸亜鉛の乾燥粉末が得られる。

【0034】乾燥装置としては、最も分散された塩基性炭酸亜鉛の乾燥微粒子が得られる点で噴霧乾燥器が特に好ましい。噴霧乾燥器を使用する場合の噴霧機としては、回転円板、二流体ノズル、加圧ノズル等が適宜採用でき、また乾燥用熱風温度は、入口で200～300°C、出口で100～150°C程度にすることが好ましい。

【0035】最後に上記の方法により乾燥された塩基性炭酸亜鉛を加熱分解（焼成）し、酸化亜鉛とする。

【0036】加熱分解温度は、塩基性炭酸亜鉛を分散性の良い微粒子状の酸化亜鉛に分解する温度で、200～1000°C、好ましくは200～500°C、さらに好ましくは250～350°Cの温度が望ましい。これよりあまり温度が低いと分解が不十分になり、またこれよりあまり温度が高すぎると凝集や焼結により粒子が成長しそぎることになり、何れも分散性が悪くなるため好ましくない。なお、本発明の方法においては、従来の方法に比べて比較的の低温における熱分解により酸化亜鉛を得ることができるために、分散性のより良好な酸化亜鉛粒子を容易に得ることができる。加熱分解時間は、処理量、加熱温度、加熱炉の型等によっても異なりうるが通常30分～20時間、好ましくは1～10時間程度である。

【0037】加熱分解は、塩基性炭酸亜鉛粒子を上記温度に加熱しうる炉により行われる。加熱炉としては、所定の温度、時間に均一に塩基性炭酸亜鉛粒子を加熱し、分解できるものであれば特に限定するものではなく、例えばボックス炉、バッチ式や連続式の回転炉（ロータリーキルン）、電気炉、ガス加熱炉、赤外線加熱炉、移動層炉、流動層炉等が好適に用いられる。また、加熱分解時の雰囲気に特に制限はなく、乾燥空気等による酸化性雰囲気、窒素等による不活性雰囲気、水素等による還元性雰囲気のいずれの雰囲気であってもよく、目的とする複合微粒子の所望の粉体物性により、最適なものを選択採用すればよい。例えば、当該複合微粒子に導電性を付与したい場合には、還元性雰囲気において加熱分解すればよいのである。

【0038】加熱分解後の酸化亜鉛粒微粒子は、分散性に優れており、そのまま種々の用途に使用することができます。

きる。なお、所望により、ボールミル、ロッドミル、コロイドミル、ハンマーミル、コニカルミル、アトリションミル、ミクロンミル等の微粉碎機により更に粉碎処理してから使用することもできる。これらの微粉碎機は、配合する化粧品や塗料などで使用している分散機に応じて適宜選択される。

【0039】本発明の方法によって得られる酸化亜鉛を主成分とする複合微粒子は、比表面積から計算された平均1次粒子径が0.03μm以下に微粒子化されているものである。

【0040】ここで比表面積から計算された平均1次粒子径とは、所謂BET法により比表面積を測定し、得られた値を次式（1）により計算して得られた値である。

$$d = 1.06 / S \quad (1)$$

[式中 d : 平均1次粒子径（単位μm）、S : 比表面積（単位 m²/g）]

【0041】酸化亜鉛粒子の平均1次粒子径が0.03μmを越えた場合は、基本的に可視光線の透明性が阻害され好ましくない。

【0042】本発明の方法により製造される酸化亜鉛を主成分とする複合微粒子（以下、単に複合微粒子と称することがある。）は、このように微細粒子化されているとともに、当該粒子内部に、更に異種金属の酸化物若しくは水酸化物を、酸化亜鉛に対し質量比で0.1～20%有しているものである。

【0043】本発明におけるこれら異種金属の酸化物等（以下、単に金属酸化物等と称することがある。）は、酸化亜鉛粒子の分散性を向上させる機能を有するものである。しかして、これら金属酸化物等は、酸化亜鉛粒子の表面だけではなく粒子内部にも導入されていることが重要であり、単に粒子表面に被着又は被覆されているだけでは不十分である。その理由は、（i）酸化亜鉛を使用するに当たっては、搅拌機やニーダー等によりシェア（剪断力）を印加して媒体に分散させるが、当該分散作業においては、必然的に粒子にかなり強いシェアが掛かるので、単に粒子表面を被覆しているだけの金属酸化物等は、容易に粒子から剥離してしまうからである。（ii）また、シェアが掛かったときに凝集粒子や融着粒子が割れる等により、新たな表面が露出するが、この新たな粒子表面は、活性が高く、また当該金属酸化物等が存在しないので、分散後に容易に再凝集を起こすことになる。以上のとく、分散前の酸化亜鉛粒子表面だけを金属酸化物等で被覆したものは、その分散効果が十分に発揮できないのである。

【0044】本発明においては、これに対し、金属酸化物等の分散性向上物質は、酸化亜鉛粒子内部にも導入されているので、上記のような剥離の問題もなく、また粒子が割れた場合にも、新たな露出面に金属酸化物等が存在し再凝集も防止され、常に安定的に分散したもののが得られるのである。

【0045】本発明においては、複合微粒子中の金属酸化物等の含有量は、金属の酸化物若しくは水酸化物として質量比で0.1～20%、好ましくは0.1～10%である。この含有量があまり少なく0.1%未満では、その分散性向上効果が充分に得られず、また添加量があまり過大で20%を越えて添加しても、その効果がさらに大きくなることはなく、逆に酸化亜鉛の有効量が少なくなるため酸化亜鉛本来の紫外線遮蔽効果が低下することになり好ましくない。なお、この含有量は、複数の金属の酸化物等を併用する場合は、その合計量として計算した値である。

【0046】本発明の本発明によって得られる複合微粒子は、また、嵩密度が0.25g/m³以下のものである。

【0047】ここで嵩密度は、JIS K5101に基づき測定された値であるが、この値が0.25g/m³以下と、きわめて低い値であることは、主成分である酸化亜鉛の真密度(5.6)を考慮すると、その空間占有率がわずか4.4%以下と非常に小さいことを意味する。すなわち、本発明の酸化亜鉛を主成分とする複合微粒子は、ミクロのレベルで考察すると、空間を極めて疎な状態で占拠していることを意味し、いわば微細粒子が空間中にバラバラの状態で存在していると言えるのである。このため、当該複合粒子は、きわめて分散し易い状態であることにより特徴づけられるのである。

【0048】更に本発明の複合微粒子は、酸化亜鉛が主成分であるものである。すなわち、当該複合微粒子の粉末のX線回折による主たるピークが、酸化亜鉛のものであればよいことを示し、酸化亜鉛の他に、添加した異種金属以外の、合成時に混入した不純物、原料に含まれる不純物等を含んでいてもよい。

【0049】本発明の方法により得られる酸化亜鉛を主成分とする複合微粒子は、その分散性が極めて優れたものであるが、分散性の評価方法としては、次に示す測定方法が用いられる。

【0050】1. 試料の酸化亜鉛1.5gを精秤し、10%PVA/0.2%ヘキサメタリン酸ナトリウム溶液50gに加え、ホモジナイザー(日本精機製作所社製、エースホモジナイザーAM-7型)で10分(×1500rpm)分散し、酸化亜鉛粒子の分散液を得る。

【0051】2. オートアプリケーター(井元製作所社製)上に50μmのアプリケーターをセットし、PETフィルム(厚さ100μm)をセットする。適量の上記酸化亜鉛粒子の分散液を、当該PETフィルム上にのせ、オートアプリケーターのスイッチを入れ塗布を開始する。送り速度は、目盛20に設定する。かくしてフィルムの端まで分散液を塗布したら、スイッチを切る。

【0052】3. 塗膜を1日乾燥させた後、その厚さをマイクロメーターで測定する。膜の厚さ(約5～10μm)が揃っていて、一定な部分を切り出し、分光器(日

本分光社製、V-570 ST型)内の積分球の入射光が入る部分に試験片を貼り付け、透過率を測定する。

【0053】以上のごとくして測定された透過率においては、可視光透過率が高く、紫外光透過率が低いものほど酸化亜鉛粒子が細かく分散されていることを示す。

【0054】本発明の方法によって得られる複合微粒子は、上記のごとくして評価される粒子の分散性がきわめて良好である。この分散性向上のメカニズムは、現在のところ完全には明確ではないが、本発明者らは、一応以下のようであろうと推察している。すなわち、酸化亜鉛粒子の表面だけでなく、その粒子内部にも異種金属の酸化物若しくは水酸化物が含有されることにより、当該粒子表面が不活性となり、粒子同士の凝集性が減少とともに、媒体との親和性が向上するためではないかと推察している。また、粒子が割れた場合でも、破断面に常に異種金属の酸化物等が存在することにより、媒体との親和性は、維持されると考えられる。

【0055】以上本発明の方法により得られる酸化亜鉛を主成分とする複合微粒子は、微粒子であると同時に分散性に優れ、化粧品や塗料などの紫外線遮蔽と同時に透明性が必要な各種用途に好適に用いられる。

【0056】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。ただし、これらは単なる実施の態様の一例であり、本発明の技術的範囲がこれらによりなんら限定されるものではない。また、以下単に%とあるは、質量%を示す。

【0057】(実施例1)

(1) フランス法によって得たJIS K1410 3種酸化亜鉛、イオン交換水を用いて62.5g/Lの酸化亜鉛スラリーを調製した。このスラリーを内容積10Lの、底部に散気管を装備し、攪拌機、スラリー供給手段及び保温機構のついた反応容器に5.6L仕込み、温度を40℃に保ち、攪拌下10L/分で二酸化炭素ガスを吹込んだ。このガスを吹込む間、コロイダルアルミニナ溶液(濃度2.5g-A₁₂O₃/L) 1.4Lを2時間かけて連続して供給した。2時間後に吹き込みを終了し生成物をXRD分析して塩基性炭酸亜鉛が生成していることを確認した。

【0058】(2) このスラリーを2時間静置した後、上澄液を分離し、スラリー濃度27%の塩基性炭酸亜鉛スラリーを得た。このスラリーを入口ガス温度250℃、出口ガス温度130℃に調整されたスプレードライヤーにフィードし、塩基性炭酸亜鉛粒子を得た。この粒子の粒子径は約400μmであった。

【0059】(3) 当該粒子200gを内容積12Lのレトルト炉(レトルトは10rpmで回転させた)に装入し、300℃で5時間加熱分解し、酸化亜鉛微粒子(より正確には、酸化亜鉛を主成分とする複合微粒子)を得た。なお、レトルト炉には、乾燥空気を1L/分で吹き込んだ。得られた複合微粒子の比表面積をBET法

によって測定し $4.3 \text{ m}^2/\text{g}$ の値を得た。この比表面積から計算される粒子径は、 $0.02 \mu\text{m}$ である。また、当該微粒子中にはアルミナとして 1% のアルミナを含有することを確認した。JIS K 5105に基づいて測定した嵩密度は $0.20 \text{ g}/\text{m}^3$ であった。

【0060】次にこの得られた複合微粒子の分散性を評価するために上述の分散性評価試験を行ない透過率を測定した。結果を表1に示す。表から明らかなように本発明の複合微粒子は、可視光透過率、紫外線遮蔽能が高く分散性に優れていることが分かる。

【0061】(比較例1) 比較例として特開昭62-275182号公報の実施例に準じて酸化亜鉛を合成した。

【0062】硝酸アルミニウム9水塩 6.9 g 及び工業用95%硝酸亜鉛6水塩 36.2 g をエタノール 1200 ml に入れ、これを30分攪拌混合して溶解した。これに99%のヘキサメチレンテトラミン 28.3 g を水 1600 ml に溶解した水溶液を加え更に攪拌した。

【0063】これを加熱し、約 90°C において攪拌下5時間保持し、続いて 100°C で1時間加水分解し、加水分解生成物を得た。生成物を沪過し、水 1000 ml で洗浄、乾燥後、粉碎した。

【0064】この粉碎生成物を 350°C に加熱した箱型炉に装入し5時間加熱分解し、酸化亜鉛微粒子を得た。得られた酸化亜鉛は、分析によりアルミナとして 1% 含有している事を確認した。また、比表面積を BET 法によって測定し $35 \text{ m}^2/\text{g}$ の値を得た。この比表面積から計算される粒子径は $0.03 \mu\text{m}$ である。さらに JIS K 5105に基づいて測定した嵩密度は、 $0.90 \text{ g}/\text{m}^3$ であった。

【0065】次にこの得られた酸化亜鉛微粒子の分散性を評価するために、上述の分散性評価試験を行ない透過率を測定した。結果を表1に示す。表から分かるように実施例1に比べ可視光透過率はやや低い程度であるが、紫外線遮蔽能は低く、分散性に劣ることが分かる。

【0066】(実施例2)

(1) フランス法によって得た JIS K 1410-1 種酸化亜鉛と、実施例1で得られた上澄み液及びイオン交換水を用いて $6.2.5 \text{ g}/\text{L}$ の酸化亜鉛スラリーを調製した。このスラリーを、内容積 10 L の、底部に散気管を装備し、攪拌機、スラリー供給手段及び保温機構のついた反応容器に 5.6 L 仕込み、温度を 30°C に保ち攪拌下に、 $5 \text{ L}/\text{min}$ で二酸化炭素ガスを吹込んだ。このガスを吹込む間コロイダルシリカ溶液（濃度 $12.5 \text{ g-SiO}_2/\text{L}$ ） 1.4 L を2時間かけて連続して滴下供給した。2時間後に吹き込みを終了し、生成物を XRD 分析して塩基性炭酸亜鉛が生成していること確認した。

【0067】(2) このスラリーを2時間静置した後、上澄液を捨て、スラリー濃度 20% の塩基性炭酸亜鉛スラリーを得た。上澄液を分析してシリカ分のないことを

確認した。すなわち供給したシリカ分は、すべて塩基性炭酸亜鉛中に導入されたことが確認された。このスラリーを入口ガス温度 250°C 、出口ガス温度 130°C に調整されたスプレードライヤーにフィードし、塩基性炭酸亜鉛粒子を得た。この粒子の粒子径は約 $100 \mu\text{m}$ であった。

【0068】(3) この粒子を 250°C に加熱した箱型炉に装入し5時間加熱分解し、酸化亜鉛を主体とする複合微粒子を得た。

【0069】得られた複合微粒子の比表面積を BET 法によって測定し、 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ の値を得た。この比表面積から計算される粒子径は $0.02 \mu\text{m}$ である。また、複合微粒子中のシリカ分を分析し 4.8% のシリカ分を含むことを確認した。JISK 5101に基づいて測定した嵩密度は、 $0.20 \text{ g}/\text{m}^3$ であった。

【0070】次にこの得られた複合微粒子の分散性を評価するために、上述の分散性評価試験を行ない、透過率を測定した。結果を表1に示す。表から明らかなように、本発明の方法により得られた複合微粒子は、可視光透過率、紫外線遮蔽能が高く分散性に優れていることが分かる。

【0071】(実施例3)

(1) フランス法によって得た JIS K 1410-1 種酸化亜鉛と、イオン交換水を用いて $10 \text{ g}/\text{L}$ の酸化亜鉛スラリーを調製した。このスラリーを、内容積 10 L の、底部に散気管を装備し、攪拌機、スラリー供給手段及び保温機構のついた反応容器に $80 \text{ ml}/\text{min}$ の速度で供給した。反応容器は、 40°C に保ち、コロイダルシリカ溶液（濃度 $12.5 \text{ g-SiO}_2/\text{L}$ ） $3.2 \text{ ml}/\text{min}$ 、二酸化炭素ガスを $15 \text{ L}/\text{min}$ で連続して吹込んだ。反応器から溢流してくるスラリー中の生成物を分析すると塩基性炭酸亜鉛に変化している事が確認された。

【0072】(2) このスラリーを 30 L 集め、2時間静置し上澄液を捨て、スラリー濃度 30% の塩基性炭酸亜鉛スラリーを得た。この上澄液中にはシリカ分のないことを分析で確認した。このスラリーを入口ガス温度 250°C 、出口ガス温度 130°C に調整されたスプレードライヤーにフィードし、塩基性炭酸亜鉛粒子を得た。この粒子の粒子径は約 $300 \mu\text{m}$ であった。

【0073】(3) この粒子を 280°C に加熱した箱型炉に投入し5時間加熱分解し、酸化亜鉛微細粒子を得た。得られた酸化亜鉛の比表面積を BET 法によって測定し $47 \text{ m}^2/\text{g}$ の値を得た。この比表面積から計算される粒子径は $0.02 \mu\text{m}$ である。また、酸化亜鉛中のシリカ分を分析し 4.8% のシリカ分を含むことを確認した。JIS K 5105に基づいて測定した嵩密度は $0.18 \text{ g}/\text{m}^3$ であった。

【0074】次にこの得られた酸化亜鉛微細粒子の分散性を調べるために上述の分散性評価試験を行ない透過率を測定した結果を表1に示す。表から分かるように本発

明の方法を用いて製造した酸化亜鉛は、可視光透過率、
紫外線遮蔽能が高く分散性に優れていることが分かる。

【0075】
【表1】

| | 透過率 (%) | |
|------|---------|-------|
| | 550nm | 350nm |
| 実施例1 | 96.92 | 28.35 |
| 実施例2 | 96.65 | 26.32 |
| 実施例3 | 97.25 | 26.83 |
| 比較例1 | 94.31 | 45.40 |

【0076】

【発明の効果】本発明の方法によれば、紫外線遮蔽を効果的に行うと同時に可視光線に対しては透明性のよい、

分散性に優れた有用な酸化亜鉛を主成分とする複合微粒子を容易にうることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 池田 達彦
福岡県飯塚市大字横田669番地 ハクスイ
テック株式会社内

Fターム(参考) 4C083 AB212 BB46 CC19 DD01
DD17 EE17 FF01
4G047 AA04 AA05 AB02 AC03 AD04